

微小液滴化学势及其在界面化学中的应用

吴全添 苏文焯

(厦门大学化学系 361005)

摘要 推导了微小液滴化学势的关系式及其在界面化学中建立和推导相平衡关系的应用。

化学势反映了物质传递的推动力,是处理敞开体系或组成发生变化的封闭体系的一个相当重要的物理量。但在一般教科书中,有关凝聚相化学势,常常是语焉不详或说法不甚一致。本文着重阐述微小液滴化学势的建立及其在一般曲面相中的一些应用,以便加深对化学势这一重要概念的理解。

1. 微小液滴化学势的建立

在界面热力学中,体系赫氏函数的基本关系式为

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

因而体系中 i 组分的化学势可以定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,A,n_j} \quad (2)$$

对一般的平面相界,当面积 A 恒定时,上述定义是有用的。但对微小液滴,其质量的增减必然引起曲面面积 A 的改变,从而液滴的体积 V 也相应变化,且两者满足下列关系^[1,2]:

$$dA/dV = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (3)$$

式中 r_1 和 r_2 分别为该液滴曲面的两个主曲率半径。如以 dn_i 和 \bar{V}_i 分别表示加到小液滴中的 i 组分摩尔数及其偏摩尔体积,则有

$$dV = \sum \bar{V}_i dn_i \quad (4)$$

$$\text{及} \quad dA = \sum \bar{V}_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dn_i \quad (5)$$

式(1)与式(5)结合得

$$dF = -SdT - PdV + \sum \left[\sigma \bar{V}_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \mu_i \right] dn_i \quad (6)$$

于是, i 组分在液滴中的化学势 μ_i' 可表示为

$$\mu_i' = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \mu_i + \sigma \bar{V}_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

式(7)给出的微小液滴化学势系由两项组成:其中 μ_i 是以平面相界定义的化学势;后一项则与表面张力 σ 和曲率半径 r_1, r_2 有关,它相当于附加压力对化学势的贡献。这样定义的化学势,既避免了一般教科书中孤立看待附加压力的弊端,又明确地体现了液滴与平液面间的本质差异,

正是这种差异导致了液滴不同于平液面的一系列相平衡性质。

2. 应用示例

例1 一般曲面的相平衡

设液滴(α 相)与其蒸气(β 相)处于平衡,两相的相界为 γ 相,若把相界理想化为几何面并想像在温度(T)、总体积(V)和总摩尔数($\sum n_i$)保持不变的条件下,系统发生一个虚变动,则按赫氏函数平衡判据,有

$$dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^\gamma = 0 \quad (8)$$

$$\text{结合式(1)得} \quad -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (9)$$

由于系统的总体积和总质量保持不变,则有

$$dV^\beta = -dV^\alpha, \quad dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (10)$$

将式(3)及(10)代入式(9)得

$$\left[\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - P^\alpha + P^\beta \right] dV^\alpha + \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (11)$$

因 dV^α 和 dn_i^α 互不依赖^[3],必然有

$$P^\alpha = P^\beta + \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (12)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (13)$$

式(12)即为附加压力的一般表达式。它指出,液滴的压力必须大于与之平衡的蒸气压力才能维持力学平衡。当分界面为平面时,即 $r_1=r_2 \rightarrow \infty$,式(12)给出 $P^\alpha=P^\beta$ 。

式(13)指出,相变平衡条件仍然是两相的 i 组分的化学势相等。但需注意,该式两边的化学势,其压力 P^α 和 P^β 是由式(12)规定的,数值是不同的^[4]。这正是式(7)定义的化学势所体现的附加压力对化学势的贡献部分。

例2 一般曲面的开尔文方程

利用式(7)及式(13)可以更方便地导出一般曲面的开尔文方程。

$$\text{由式(7)可得} \quad \mu_i' - \mu_i = \sigma \bar{V}_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (14)$$

对于平液面和一般曲液面,若假定蒸气为理想气体,则利用式(13),其 i 组分的化学势可分别写成

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_i^\ominus}{P^\ominus} \right) \quad (15)$$

$$\mu_i' = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_i'}{P^\ominus} \right) \quad (16)$$

式中 P_i^\ominus 和 P_i' 分别为平液面和一般曲液面上的饱和蒸气压。将式(15)及(16)代入式(14)得

$$\ln \left(\frac{P_i'}{P_i^\ominus} \right) = \frac{\sigma \bar{V}_i}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (17)$$

此即开尔文方程的一般表达式。对于单组分体系的球形液滴, $r_1=r_2=r$,则式(17)还原为

$$\ln \left(\frac{P'}{P^\ominus} \right) = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (18)$$

式中 V_m 是液滴的摩尔体积。

例3 一般曲面的克拉伯龙方程

由一般曲面分开的两相平衡态,其平衡温度与两相压力也存在着一定的关系,这可从相平衡条件导出。

对于液滴(α 相)与其蒸气(β 相)的平衡,按相平衡条件式(13),应有

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta \quad (19)$$

考虑到平液面与其蒸气具有相同的压力,并设 V_m 和 \bar{V}_i 与压力无关,则由式(7)及(12)可得

$$\begin{aligned} d\mu_i^\alpha &= d\mu_i + \sigma \bar{V}_i \left(-\frac{dr_1}{r_1^2} - \frac{dr_2}{r_2^2} \right) \\ &= -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP^\beta - \sigma \bar{V}_i \left(\frac{dr_1}{r_1^2} + \frac{dr_2}{r_2^2} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

$$d\mu_i^\beta = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP^\beta \quad (21)$$

将式(20)、(21)代入式(19),整理得

$$(S_m^\beta - S_m^\alpha) dT = (V_m^\beta - V_m^\alpha) dP^\beta + \sigma \bar{V}_i \left(\frac{dr_1}{r_1^2} + \frac{dr_2}{r_2^2} \right) \quad (22)$$

式(22)即为具有一般曲面时的克拉伯龙方程,其中包括了表面张力和曲率半径的影响,因此比平液面时的有着更普遍的性质。对于单组分体系的球形液滴, $r_1=r_2=r$,则有

$$(S_m^\beta - S_m^\alpha) dT = (V_m^\beta - V_m^\alpha) dP^\beta + \frac{2\sigma V_m}{r^2} dr \quad (23)$$

由上述可见,一旦建立微小液滴的化学势,不仅可以明确直观地体现液滴与平液面间的本质差异,而且可以相当简捷地导出诸如开尔文方程等有关一般曲面的相平衡关系式^[5],从而进一步加深对化学势的理解。这种推导既严谨又易于理解,它开拓人们的思路,因此结合教学实践不妨加以延伸介绍,是有裨益的。

参 考 文 献

- 1 傅鹰, 化学热力学导论, 北京:科学出版社,1964:337
- 2 吴树森等, 界面化学——原理与应用, 华东化工学院出版社, 1989:14—15
- 3 蒋汉文等, 热力学原理及应用, 上海:同济大学出版社,1990:221
- 4 王竹溪, 热力学简程, 北京:人民教育出版社, 1964:155
- 5 吕瑞东等, 物理化学教学文集, 北京:高等教育出版社, 1991:140—151

• 小 资 料 •

第 101 至 109 号元素的英文命名

IUPAC 无机化学命名委员会于 1994 年 12 月发表第 101 至 109 号元素的命名如下,详见 Pure Appl. Chem., 1994;66(12):2419

原子序	英文命名	符号	原子序	英文命名	符号
101	Mendelevium	Md	106	Rutherfordium	Rf
102	Nobelium	No	107	Bohrium	Bh
103	Lawrencium	Lr	108	Hahnium	Hn
104	Dubnium	Db	109	Meitnerium	Mt
105	Joliotium	Jl			

(童卫粟)